



関西学院大学リポジトリ

Kwansei Gakuin University Repository

面性不斉非対称四置換[2.2]パラシクロファンを用いる 電子系積層化合物の合成と応用

著者	菊池 克彰
発行年	2018
URL	http://hdl.handle.net/10236/00027953

面性不斉非対称四置換[2.2]パラシクロファンを用いる

π 電子系積層化合物の合成と応用

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 森崎研究室 菊池 克彰

[2.2]パラシクロファンは、2 枚のベンゼン環がエチレン鎖でパラ位において固定された構造を有している化合物である。それにより[2.2]パラシクロファンは、二つの骨格的特徴を有する。すなわち、①ベンゼン環同士が相互作用できる距離で積層していることと、②置換基を導入すると構造的に安定な面性不斉が発現することである。本修士課程研究では、②の特徴に着目し、bis-(*para*)-pseudo-*ortho*-四置換[2.2]パラシクロファンを用いた新規ビルディングブロックを合成し、光学活性二次構造の構築、物性評価を目的として研究を行った。

1. 面性不斉[2.2]パラシクロファンを用いる π 電子系の積層位置による円偏光発光の制御¹

エナンチオピュアな新規 4,7,12,15-四置換[2.2]パラシクロファンビルディングブロックを合成し、Figure 1 に示す V 字型化合物の合成に使用した。すなわち、 π 電子系が末端のベンゼン環で積層した化合物 **T1** の合成に成功した。この V 字型化合物 **T1** は、高い蛍光量子収率(81%)、大きな g 値($|g_{lum}| = 1.3 \times 10^{-3}$)で円偏光発光(CPL)した。そして、同じ π 電子系が中央のベンゼン環で積層した X 字型化合物 **X1**²($|g_{lum}| = 1.6 \times 10^{-3}$)とキロプティカル特性を比較した。その結果、**X1** と **T1** は、同じ絶対配置を持つにもかかわらず、Cotton 効果と CPL シグナルの符号が逆転することが明らかになった。これは、時間依存密度汎関数法(TD-DFT)による理論的結果と一致し、発光体の積層位置によって CPL 符号を制御できることが分かった。

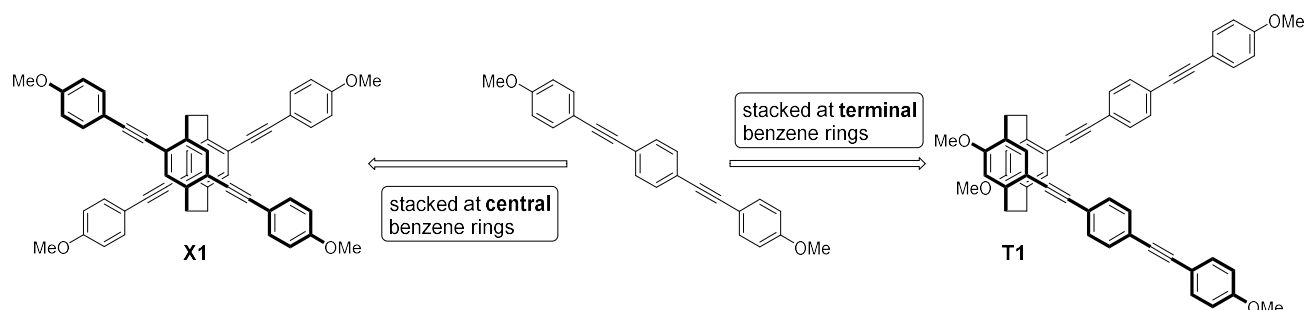


Figure 1. Structures of V- and X-shaped molecules **T1** and **X1**.

2. 面性非対称四置換[2.2]パラシクロファンを用いるトライアングル型共役系化合物の合成と応用

次に, bis-(*para*)-pseudo-*ortho*-四置換[2.2]パラシクロファンを用いた新規トライアングル型化合物 **T2-triangle**, および結晶化による水素結合性二次元ネットワーク(H-HexNet)構築³を視野に入れた化合物 **T4-triangle** の合成を検討した。すなわち, キラルビルディングブロック **1** を用いた Eglinton 型カップリングによりそれらの合成を試みた。この際, 環化二量体である **T2-cross** が主生成物として得られたため, あわせて各種光学特性を調べた。**T2-triangle** は蛍光量子収率 28%で発光し, かつ異方性因子(g_{lum} 値 = (左 CPL 強度 – 右 CPL 強度) / 発光強度)の値が 1.9×10^{-4} で円偏光発光した。**T2-cross** はほとんど蛍光を示さないが, 大きな Cotton 効果確認され, そのモル楕円率は $6.9 \times 10^5 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$, 異方性因子(g_{abs} 値 = (左モル吸光係数 – 右モル吸光係数) / モル吸光係数)の値は 2.3×10^{-3} であった。**T4-triangle** の H-HexNet 構築については現在検討中である。

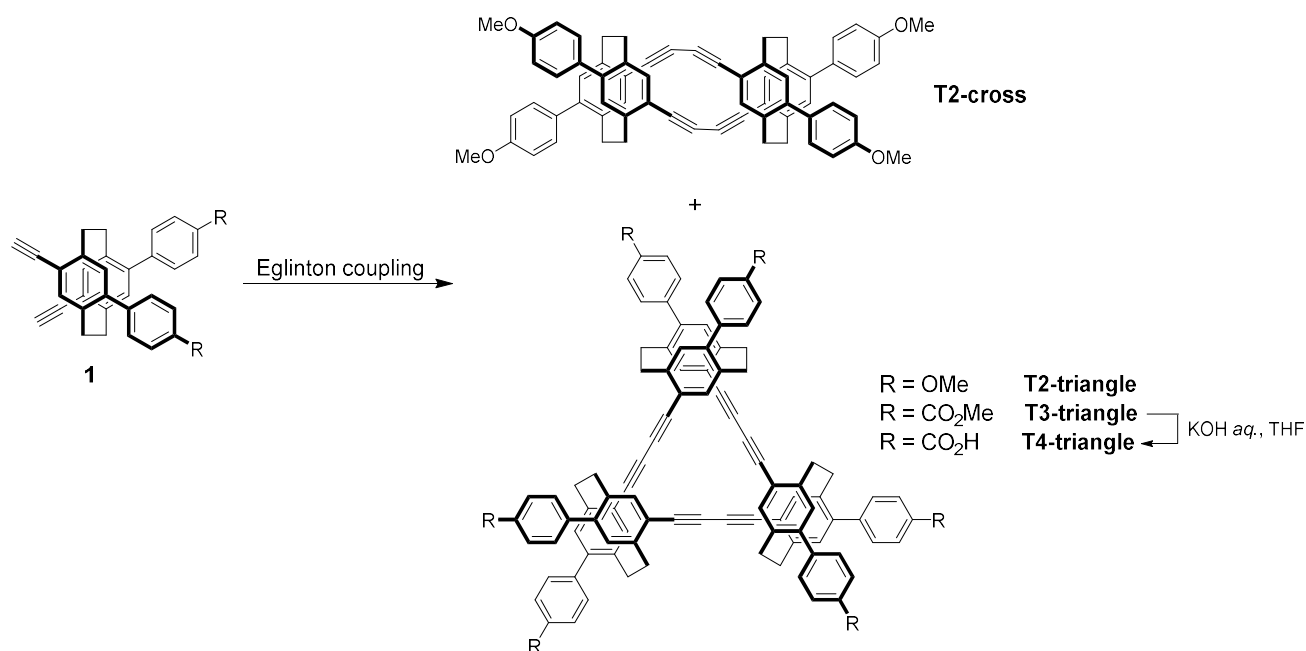


Figure 2. Synthesis of triangle-shaped and double helical molecules.

- 1) K. Kikuchi, J. Nakamura, Y. Nagata, H. Tsuchida, T. Kakuta, T. Ogoshi, Y. Morisaki, *Chem. Asian J.* **2019**, in press (DOI: 10.1002/asia.201801741).
- 2) M. Gon, Y. Morisaki, R. Sawada, Y. Chujo, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 2291.
- 3) a) K. Kobayashi, T. Shirakawa, E. Horn, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 89. b) B. R. Bhogala, A. Nangia, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 32. c) Y. B. Men, J. Sun, Z. T. Huang, Q. Y. Zheng, *Angew Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2873. d) I. Hisaki, S. Nakagawa, N. Tohnai, M. Miyata, *Angew Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3008.